

(51) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND  
DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 a2, 25/00

(52)

(10) Offenlegungsschrift 1806288  
(11)  
(21)  
(22)  
(43)

Aktenzeichen: P 18 06 288.9  
Anmeldetag: 31. Oktober 1968  
Offenlegungstag: 6. Mai 1970

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität —  
(32) Datum: —  
(33) Land: —  
(31) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Verfahren zum Behandeln von erweichten thermoplastischen Kunststoffen

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

(72) Als Erfinder benannt: Rettig, August, 6700 Ludwigshafen;  
Pfannmüller, Dr. Helmut; Urban, Dr. Friedrich; 6703 Ludwigshof

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1806288

Unser Zeichen: O.Z. 25 854 F/Kp

6700 Ludwigshafen, 28. 10. 1968

Verfahren zum Behandeln von erweichten thermoplastischen Kunststoffen

---

Die Erfindung bezieht sich allgemein auf die Behandlung von Kunststoffen in erweichtem bzw. plastischem Zustand und betrifft besonders eine Nachbehandlung der plastischen Kunststoffoberfläche unter Abgabe entweder der Restwärme oder unter zeitweiser Zuführung von Wärme bei der Herstellung von Granulaten, Folien, Halbzeugen und Formteilen bis zum Erreichen der Formstabilität bzw. der Formänderung.

Von der geringen Wärmeleitfähigkeit thermoplastischer Kunststoffe wird bei ihrer Verwendung für Gefäße und Formteile häufig im Sinne eines Vorteils Gebrauch gemacht. Die gleiche Eigenschaft bedingt jedoch beim Herstellen von Granulaten, Halbzeugen und Formteilen verhältnismäßig aufwendige Maßnahmen und Mittel zunächst zum Einbringen und dann zum Wiederabführen der zur Verformung erforderlichen Wärme. Bei allen Herstellungs- bzw. Verformungsverfahren von Körpern aus solchen Stoffen bestimmt daher die Wärmezu- und -abführung die Mengenleistung und die Rentabilität. Eine Leistungssteigerung ist vor anderen Maßnahmen durch bessere Kühlmittel möglich. Luft als das am häufigsten eingesetzte Kühlmittel ist zwar billig und in ausreichender Menge vorhanden. Ihre Kühlwirkung ist jedoch gering und je nach Außentemperatur veränderlich. - Die gegenüber Luft wesentlich intensivere Kühlwirkung von Wasser wird bei vielen Verformungsverfahren genutzt, so z.B. beim Granulieren von Kunststoffen. Durch zusätzliche Maßnahmen muß jedoch das den Körpern anhaftende Wasser nachträglich wieder entfernt werden. Bei bestimmten Verformungsverfahren ist indes der Einsatz von Wasser als Kühlmittel nur bedingt oder überhaupt nicht möglich.

Beim Schlauchfolien-Blasverfahren mit äußerer Flüssigkeitskühlung wird z.B. infolge hydrostatischen Druckes auf die

Schlauchwand das Luftpölster im Schlauchinnern verdrängt, so daß die Folien zusammenschweißen. Bei anderen kontinuierlichen Verfahren werden Kühlflüssigkeiten zusätzlich in das Schlauchinnere gegeben, von denen Tropfen an der Schlauchwand haften und diese verkleben oder verblocken. Aufwendigere Verfahren, bei denen anhaftende Tropfen z.B. mit Ultraschall entfernt werden sollen, haben sich nicht durchgesetzt. - Flachfolien und -bänder werden häufig durch Wasserbäder oder über wassergekühlten Metallwalzen geführt. Der angestrebte Wärmetausch wird jedoch durch auf den Walzenoberflächen oder auf den Bändern gebildete Dampf- oder Luftpölster sowie gegebenenfalls durch Kondensate gestört. - Andere Kühlmittel als Wasser, z.B. Alkohol, Silicone oder Quecksilber sind unwirtschaftlich.

Es wurde nun gefunden, daß Granulate, Folien, Halbzeuge und Formteile im Anschluß an die bekannten Herstellungsverfahren einer trockenen Nachbehandlung unterzogen und hierbei insbesondere intensiv gekühlt werden können, wenn die Oberfläche der jeweiligen Kunststoffköpper zeitweise mit einer Mischung aus feinteiligem hydrophobiertem amorphem Siliziumdioxid und Wasser zeitweise bedeckt bzw. damit in Kontakt gebracht wird. - Erfindungsgemäß dient hierbei eine trockene rieselfähige Mischung aus feinteiligem  $\text{SiO}_2$  und Wasser als Wärmeübertragungsmittel. Zur Ausführung dieses Verfahrens eignen sich Mischungen aus 5 bis 25 % Siliziumdioxid mit 80 bis 95 % Wasser, wobei sich insbesondere eine Mischung aus etwa 10 Gew.% amorphem hydrophobiertem Siliziumdioxid und 90 Gew.% Wasser bewährt hat. Die anzuwendenden Stoffmischungen können weiter erfindungsgemäß auch mit einem Zusatzstoff, vorzugsweise einem Farbstoff versetzt sein. Die Wahl des optimalen Mischungsverhältnisses ist abhängig von der durch Zusätze gegebenenfalls veränderbaren Oberflächenspannung des Wassers.

Die erfindungsgemäß anzuwendende Stoffmischung aus feinteiligem hydrophobem amorphem Siliziumdioxid und Wasser in einem Mischungsverhältnis von etwa 10 : 90 bildet ein rieselfähiges Pulver und besitzt ein Schüttgewicht von etwa 0,45 kg/l. Ihre Wärmeleitfähigkeit unterscheidet sich nur wenig von derjenigen des Wassers. Die zur Behandlung von erweichten thermoplastischen

Flächen dienende Stoffmischung kann daher in gewissem Sinne als "Trockenes Wasser" bezeichnet werden. Es lassen sich damit Formteile fast ebenso rasch wie mit Wasser kühlen, wenn man die Grenzflächen relativ zueinander bewegt. Gegenüber der besonders bei Folien üblichen Luftkühlung verkürzen sich Kühlzeiten bzw. Kühlstrecken erheblich. Die Maßtoleranzen sind dadurch besser einzuhalten. Die Qualität der Formteile, insbesondere die Transparenz von Folien, kann bei der verbesserten raschen Kühlung wesentlich gesteigert werden, da mehr amorphe Anteile als bei ausschließlich luftgekühlten Folien verbleiben.

Es wurde weiter beobachtet, daß die Stoffmischung auf den eingetauchten oder durchlaufenden Formteilen einen Belag von weniger als 1  $\mu\text{m}$  Stärke bildet, der auch bei dünsten Folien die Toleranzgrenzen nicht überschreitet. Dieser Belag verhindert das Kleben oder Blocken der Formteile, so daß z.B. Polyäthylen-Schlauchfolien mit wesentlich höherer Temperatur als bei Luftkühlung extrudiert und mit relativ hoher Restwärme zu Folienrollen gewickelt werden können. - Ein weiterer Vorteil des Herstellungsverfahrens besteht darin, daß mit der Stoffmischung überzogene Formteile ohne das bisher erforderliche begrenzte Oxydieren der Oberfläche durch Beflammen oder durch Koronaentladungen anfärbar oder bedruckbar sind. Dabei zeigten lösliche Farbstoffe auch bei monatelanger Tageslichteinwirkung eine überraschende Beständigkeit.

Die erfindungsgemäße Behandlung thermoplastischer Kunststoffe ergibt noch weitere Vorteile. Es wurde festgestellt, daß ölige oder klebrige Ausschwitzungen aus Formteilen beim Eintauchen in oder beim Durchlauf durch eine Stoffmischung aus etwa 10 %  $\text{SiO}_2$  mit 90 % Wasser sofort abtrocknen, so daß sie längere Zeit ohne zu kleben oder zu blocken lagerfähig bleiben. - Die Herstellung von dünnwandigen Formteilen, insbesondere Schlauchfolien aus Polyäthylen, wird nicht nur durch die gute Wärmeleitfähigkeit der als "Trockenes Wasser" anzusehenden Stoffmischung verbessert, sondern auch dadurch, daß diese sich trotz des 90%igen Wasseranteils wie ein Schüttgut verhält, das gegen eine ebene Unterlage einen Schüttwinkel von ca.  $25^\circ$  bildet. In einer als Behandlungsraum verwendeten Säule aus "Trockenem Wasser" ist daher

der Horizontaldruck sehr viel niedriger als der Vertikaldruck, im Gegensatz zu den hydrostatischen Verhältnissen in reinem Wasser. Durch die Säule laufende Schlauchfolien oder dünnwandige Hohlkörper werden kaum von Seitendrücken beaufschlagt. Sie können ohne wesentliche Verformung sehr viel tiefer als in Wasser eintauchen, so daß relativ lange Kühlstrecken bzw. -zeiten vorgesehen werden können.

Die Verwendung der Stoffmischung ist nicht auf die Wärmeabführung beschränkt. Es ist auch möglich, die z.B. für Folienrecks- und -streckvorgänge, sowie für die Herstellung von Halbzeugen und Formkörpern zeitweise zuzuführenden Wärmemengen in einem Behandlungsraum unter definierten Bedingungen ohne die Nachteile der Benutzung mit einem flüssigen Wärmeübertragungsmittel mittels der Stoffmischung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verbessern.

#### Beispiel 1

Polyäthylen der Dichte 0,918 mit einem Schmelzindex von 0,2 wird bei einer Schmelzentemperatur von  $210^{\circ}$  nach dem Blasverfahren zu Schlauchfolie von  $200 \mu\text{m}$  Wandstärke und 55 cm doppelt flachliegender Breite extrudiert. -

Bei Luftkühlung beträgt die maximale Abzugsgeschwindigkeit 8,5 m/min, bei Innen- und Außenkühlung mit Wasser 30 m/min.

Bei Verwendung eines Gemisches aus 10 % hydrophobem amorphem  $\text{SiO}_2$  und 90 % Wasser als Außenkühlungsmittel werden 18 m/min Abzugsgeschwindigkeit erreicht, bei gleichzeitiger Innen- und Außenkühlung 26 m/min. Die solcherart behandelte Folie blockt nicht und läßt sich mit üblichen Druckfarben ohne Oxydieren der Oberfläche bedrucken.

#### Beispiel 2

Homogen gemischte Formmassen aus ca. 50 Gew.% Bitumen der Penetration 80 nach DIN 1995 und 50 Gew.% eines Copolymeren des Äthylens werden als Schmelze bei ca.  $180^{\circ}\text{C}$  aus einer Lochplatte mit Düsenbohrungen von 2,5 mm Ø extrudiert und zu Zylindern von

009819/1629

ca. 5 mm Ø und 5 mm Länge granuliert. - Das Granulat wird hinter der Abschlagstelle in einen Behälter mit einer rieselfähigen Mischung aus 10 % hydrophobiertem amorphem SiO<sub>2</sub> mit 90 % Wasser geschleudert, in das es seine restliche Wärme abgibt. Gleichzeitig wird es mit einer Schicht des gleichen Stoffs von ca. 5 µm Stärke ummantelt und dadurch für etwa drei Monate rieselfähig gemacht. - Das trockene rieselfähige Behandlungsmittel wird in einem Wärmetauscher üblicher Bauart gekühlt und wieder dem Behandlungsbehälter zugeführt, wobei die mit dem Granulat ausgetragene Menge kontinuierlich ergänzt wird.

#### Beispiel 3

Aus einer Breitschlitzdüse extrudierte Flachfolie von 2 mm Stärke und 1,0 m Breite aus Formmassen nach Beispiel 2, deren Oberfläche mit einer aus den ölichen bzw. harzigen Anteilen des Bitumens sich bildenden Schicht bedeckt ist, wird durch eine Wanne geführt, in der sich eine etwa 30°C warme Mischung aus 10 % SiO<sub>2</sub> mit 90 % Wasser befindet. Die Folie wird dabei mit einer Schicht von weniger als 5 µm Stärke der Stoffmischung überzogen und dadurch trocken. Die anschließend gewickelten Folienrollen verkleben auch unter Spannung nicht mehr.

#### Beispiel 4

Als Granulat vorliegende Formmassen aus Polyäthylen im wesentlichen nach Beispiel 1 werden zu wannenförmigen Auskleidungen von ca. 1 m<sup>2</sup> Fläche und 3 mm Wand- bzw. Bodenstärke in einer heiz- und kühlbaren Plattenpresse bei ca. 130° verpreßt, in der Form teilweise gekühlt und mit erheblicher Restwärme ausgeformt. Ihre Oberfläche ist leicht klebrig, nach dem Eintauchen in die erfundungsgemäß anzuwendende Stoffmischung jedoch völlig trocken. - Gestapelte Wannen verkleben auch bei längerer Lagerung nicht mehr.

Das Behandlungsverfahren nach der Erfindung für im plastischen Zustand befindliche Kunststoffe und Kunststoffmischungen, wie z.B. solche nach den Beispielen 2 und 3, kann noch dahingehend abgewandelt werden, daß dem amorphen hydrophobierten Siliziumdioxid, das mit Wasser zu einem rieselfähigen Pulver gemischt

009819 / 1629

ist, Zusätze wie z.B. Gleitmittel, Farbstoffe und Stabilisatoren, wie sie für nachfolgende Behandlungsvorgänge gebräuchlich sind, beigegeben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln, insbesondere Kühlen von erweichten thermoplastischen Kunststoffen bei der Herstellung von Granulaten, Folien, Halbzeugen und Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der jeweiligen Kunststoffkörper mit einer Mischung aus feinteiligem hydrophobiertem amorphen Siliziumdioxid und Wasser zeitweise bedeckt bzw. damit in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der erweichten bzw. in noch plastischem Zustand befindlichen Kunststoffkörper im Sinne eines Wärmeaustauschs mit einer Mischung aus feinteiligem hydrophobiertem amorphen  $\text{SiO}_2$  und Wasser in Berührung gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine trockene rieselfähige Mischung aus feinteiligem hydrophobiertem amorphen  $\text{SiO}_2$  und Wasser als Wärmeübertragungsmittel verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus etwa 5 bis 20 % hydrophobiertem amorphen  $\text{SiO}_2$  mit 80 bis 95 % Wasser verwendet wird, vorzugsweise eine solche aus 10 %  $\text{SiO}_2$  mit 90 % Wasser.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus  $\text{SiO}_2$  mit Wasser mit einem Zusatzstoff, vorzugsweise einem Farbstoff, versetzt ist.

